

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-096654

(43)Date of publication of application : 08.06.1983

(51)Int.Cl.

C08L 83/04

C08K 5/28

C08K 5/43

(21)Application number : 56-194851

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 02.12.1981

(72)Inventor : UCHIMURA SHUNICHIRO

SATO TONOBU

MAKINO DAISUKE

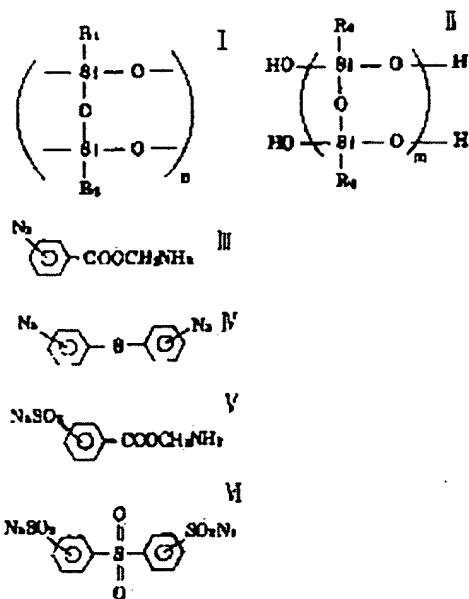
KOIBUCHI SHIGERU

## (54) PHOTSENSITIVE SILICON RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain novel titled composition with high heat resistance after photochemical reaction, useful for printing plate making, resists for forming the circuits of electronic parts, etc., comprising a (terminal hydroxy) polyladder siloxane and an aromatic (sulfonyl)azide compound.

CONSTITUTION: The objective composition comprising (A) a polyladder siloxane of formula I [R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are each monovalent (substituted) hydrocarbon; n is a positive integer] and/or a terminal hydroxypolyladder siloxane of formula II [R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> are monovalent (substituted) hydrocarbon; m is an integer] and (B) an aromatic azide compound (e.g. of formula III, or IV) and/or an aromatic sulfonylazide compound (e.g. of formula V, or VI). For the application, the above composition is usually dissolved in a solvent such as benzene, acetone, etc.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—96654

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 08 L 83/04

C 08 K 5/28

5/43

識別記号

C A J

C A J

庁内整理番号

7019—4 J

7342—4 J

7342—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)6月8日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 感光性シリコン樹脂組成物

⑮ 特 願 昭56—194851

⑯ 出 願 昭56(1981)12月2日

⑰ 発 明 者 内村俊一郎

日立市東町四丁目13番1号日立

化成工業株式会社山崎工場内

⑱ 発 明 者 佐藤任延

日立市東町四丁目13番1号日立

化成工業株式会社山崎工場内

⑲ 発 明 者 牧野大輔

日立市東町四丁目13番1号日立

化成工業株式会社山崎工場内

⑳ 発 明 者 鯉淵滋

日立市東町四丁目13番1号日立

化成工業株式会社山崎工場内

㉑ 出 願 人 日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番

1号

㉒ 代 理 人 弁理士 若林邦彦

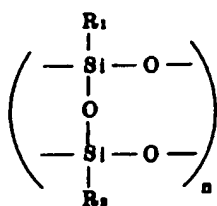
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

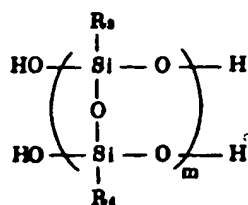
感光性シリコン樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

## 1.(A) 一般式



(ただし、 $R_1$ 、 $R_2$ は、一価の炭化水素基または一価の置換炭化水素基であり、これらは同一でも相違してもよく、 $n$ は正の整数である)で示されるポリラダーシロキサンおよび／または一般式



(ただし、 $R_3$ 、 $R_4$ は、一価の炭化水素基または一価の置換炭化水素基であり、これらは同一でも相違してもよく、 $m$ は整数である)で示される末端ヒドロキシポリラダーシロキサン

ならびに

(B) 芳香族アジド化合物および／または芳香族スルホニルアジド化合物

を含有してなる感光性シリコン樹脂組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な感光性シリコン樹脂組成物に関するものである。

感光性シリコン樹脂の製造法としては

- 1) 水酸基を有するポリシロキサンに、メタクリル基を有するアルコキシシランを反応させる方法(特開昭49-39200号公報)。
- 2) 水酸基を有するポリシロキサンにアリルメタクリレート等の化合物を付加反応させる方法(特開昭52-35719号公報)

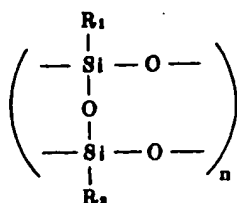
などの他、ポリシロキサンに感光基を導入する

種々の方法が知られている。しかし、これらのポリシロキサンに感光基を導入する方法では、その製造法が非常に煩雑であり、これを用いて得られた感光性樹脂組成物は、光反応後の耐熱性がわるいという欠点を有していた。

本発明者らは、これらの欠点に鑑み、上記のような感光性樹脂を用いずに容易に製造可能であり、光反応後の耐熱性の優れた感光性シリコン樹脂組成物を得る目的で検討を重ねた結果、本発明の感光性シリコン樹脂組成物に至った。

本発明は、

(A) 一般式



(ただし、 $R_1, R_2$  は、一価の炭化水素基または一価の置換炭化水素基であり、これらは同一でも相違してもよく、 $n$  は正の整数である)

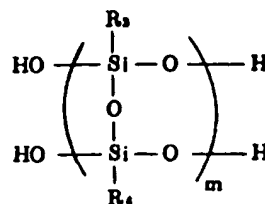
ロキサンと感光性化合物である芳香族アジド化合物および/または芳香族スルホニルアジド化合物を適当な溶剤の存在下で混合することにより容易に得られる。また、本発明の感光性シリコン樹脂組成物は、ベースレジンとしてポリラダーシロキサンまたは末端ヒドロキシポリラダーシロキサンを用いているため、光反応後の耐熱性が非常に優れている。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の感光性シリコン樹脂組成物に用いられるポリラダーシロキサンは特公開40-15989号公報、U.S.P.3017386等に表示され、その製造法としては、例えば一般式  $RSiCl_3$  (ここでRは一価の炭化水素基である) で示されるトリクロシランを加水分解して得られた中間体を苛性カリ等のアルカリ触媒を用いて高分子化することによつて得られる。

末端ヒドロキシポリラダーシロキサンは特開昭53-88099号公報等に表示され、既に知られた化合物である。本発明における上記のポ

で示されるポリラダーシロキサンおよび/または一般式



(ただし、 $R_3, R_4$  は、一価の炭化水素基または一価の置換炭化水素基であり、これらは同一でも相違してもよく、 $m$  は整数である) で示される末端ヒドロキシポリラダーシロキサン

ならびに

(B) 芳香族アジド化合物および/または芳香族スルホニルアジド化合物を含有してなる感光性シリコン樹脂組成物に関する。

本発明になる感光性シリコン樹脂組成物は、ベースレジンとなる上記のポリラダーシロキサンおよび/または末端ヒドロキシポリラダーシ

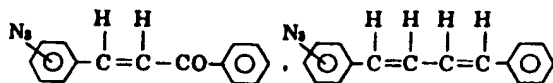
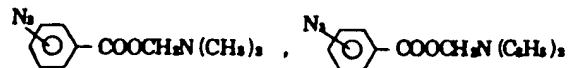
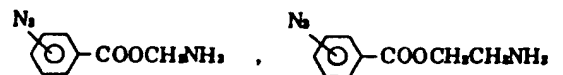
リラダーシロキサンまたは末端ヒドロキシポリラダーシロキサンを示す上記の式において、 $R_1, R_2, R_3, R_4$  は一価の炭化水素基または一価の置換炭化水素基であり、これらは同一であつても相違してもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、フェニル基、置換フェニル基等の芳香族炭化水素基、これらのハロゲン置換体などがあるが、光反応後の耐熱性を高めるためには芳香族炭化水素基が好ましい。

上式において  $n, m$  は正の整数であるが通常50より大なる整数である。

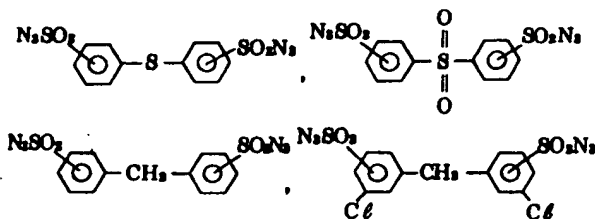
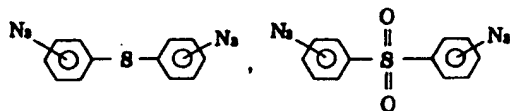
また、本発明の感光性シリコン樹脂組成物に用いられる感光性化合物である芳香族アジド化合物および芳香族スルホニルアジド化合物は光照射により活性種ナイトレンを生成し、この活性種は二量化、二重結合への付加、水素引き抜き反応などを起こすことが知られている。従つてポリラダーシロキサンまたは末端ヒドロキシポリラダーシロキサン中に添加されたこれらの感光性化合物は上記反応を経由して、その光

照射部と未照射部に現像液に対する溶解性の差異をもたらし、パターン形成が可能となる。本発明に用いられる芳香族アジド化合物としては

例えば

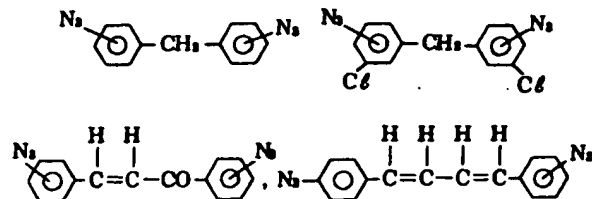


等のモノアジド化合物、

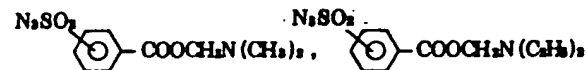
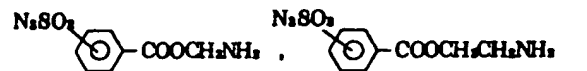


等のビススルホニルアジド化合物などがある。これらの感光性化合物は単独でまたは二種以上を併用して用いることができる。

本発明の感光性シリコン樹脂組成物は通常ポリラダーシロキサンおよび／または末端ヒドロキシポリラダーシロキサンと感光性化合物を適量有機溶媒に溶解した状態で使用されるが、この場合に用いる溶媒としては、ポリラダーシロキサンおよび末端ヒドロキシポリラダーシロキサンと感光性化合物のいずれをも溶解することが望ましく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒などが用いられる。これらは単独で用いても良いし混合して



等のビスアジド化合物などがある。また、芳香族スルホニルアジド化合物としては、例えば



等のモノスルホニルアジド化合物

用いることも可能である。

また本発明の感光性シリコン樹脂組成物には種々の増感剤を併用することが可能である。増感剤は感光性化合物の感光波長域をひろげたり、感光性化合物へ光エネルギーを効率良く与えるなどして感光感度の向上をはかるものであり、本発明においては、例えばベンゾイン又はその誘導体、ベンゾインメチルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンジルとその誘導体、アリールジアゾニウム塩、アントラキノンとその誘導体、アセトフェノン又はその誘導体、ジフェニルジスルフィド等のイオウ化合物、ベンゾフェノン又はその誘導体などが使用可能であり、これらは一種または二種以上の混合物として用いられる。

本発明における感光性シリコン樹脂組成物の組成としては、ポリラダーシロキサンおよび／または末端ヒドロキシポリラダーシロキサン100重量部に対して感光性化合物は、好ましくは1～50重量部、より好ましくは5～30

重量部の範囲で用いられる。感光性化合物が多すぎると保存中に感光性化合物が析出したり、光反応後の耐熱性が低下し、感光性化合物が少なすぎると光反応後、光照射部と未照射部との現像液に対する溶解性の差が小さくなりパターン形成能が低下する傾向がある。

本発明になる感光性シリコーン樹脂組成物は、上記した様な組成で前述の有機溶媒溶液にし、適当な方法で基材に塗布した後、溶媒を乾燥し光照射を行なう。その後、前述した有機溶媒、希アルカリ溶液等の適当な現像液を用いてパターンを形成することができる。

以下、本発明の実施例を説明する。

#### 実施例 1

フェニルトリクロルシランを用いて特公開 40-15989号公報の参考例1および実施例に準じて製造されたポリフェニルラダーシロキサン(重量平均分子量20万)10gに、3,3'-ジアジドジフェニルスルホン1gを添加し、ベンゼン100gに溶解して感光性シリコーン樹脂組成物

実施例1のポリフェニルラダーシロキサン10gに、4'-ジアジドカルボン1gを添加し、ベンゼンに溶解して感光性<sup>シリコーン樹脂</sup>組成物を作製した。この組成物についても実施例1と同様の良好な結果が得られた。

本発明によれば、ポリラダーシロキサンおよび/または末端ヒドロキシポリラダーシロキサンと感光性化合物を混合するだけで容易に感光性シリコーン樹脂組成物を製作することができる。また本発明になる感光性シリコーン樹脂組成物は、光反応後非常に優れた耐熱性を有するため、パターン形成後300℃～400℃以上の熱処理にも耐えることが出来る。従つて、本発明の感光性シリコーン樹脂組成物は、印刷製版用のみならず、電子部品の回路形成用レジスト、プリント回路の半田付保護膜の半導体のパッシベーション、多層集積回路の層間絶縁膜、液晶用配向膜、ドライエッチング用レジストなどとしても使用可能である。

を作製した。この組成物を5cm×5cmのガラス板に膜厚1μmに塗布し、塗布後80℃で20分間ベンゼンを乾燥し、石英マスクを介してXe-Hg灯により50mW/cm<sup>2</sup>で光照射を行なつた。その後トルエンで2分間現像をし良好なパターンを得た。このパターンは400℃で60分加熱後も何ら変化が認められなかつた。

#### 実施例 2

メチルトリクロルシランを用いて特開昭53-88099号公報の実施例1,3に準じて製造された末端ヒドロキシポリメチルラダーシロキサン(重量平均分子量2万)10gにパラアジド安息香酸2-(ジメチルアミノ)エチル3gを添加し、トルエン150gに溶解して感光性シリコーン樹脂組成物を作製した。この組成物を実施例1と同様の処理により光照射した後、希アルカリ溶液で現像して良好なパターンを得た。このパターンは300℃で60分加熱後も何ら変化が認められなかつた。

#### 実施例 3

